

THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND ITS CURED ITEM

Patent number: JP2002060467
Publication date: 2002-02-26
Inventor: INOMATA KATSUMI; MAKIHIRA ISAMU; SUZUKI
MASAKO; IWANAGA SHINICHIRO
Applicant: JSR CORP
Classification:
- **international:** C08G59/62; C08G59/20; C08G59/34; C08L63/00;
C08L63/04; C08L101/00
- **european:**
Application number: JP20000246253 20000815
Priority number(s): JP20000246253 20000815

Report a data error here

Abstract of JP2002060467

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermosetting resin composition which can give a cured item excellent in electrical insulation properties, thermal shock resistance, and heat resistance. **SOLUTION:** The resin composition contains a specific epoxy resin, a specific phenol resin, cross-linked particles, a copolymer containing structural units derived from an oxirane-ring-containing compound having a free-radically polymerizable carbon-carbon double bond and structural units derived from a styrenic compound, and a cure catalyst. The cured item is prepared by thermally curing the resin composition.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-60467

(P2002-60467A)

(43) 公開日 平成14年2月26日 (2002.2.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	4 J 0 0 2
59/20		59/20	4 J 0 3 6
59/34		59/34	
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C
63/04		63/04	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-246253(P2000-246253)

(22) 出願日 平成12年8月15日 (2000.8.15)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 猪俣 克巳

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 横 平 勇

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74) 代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物およびその硬化物

(57) 【要約】

【解決手段】 本発明における熱硬化性樹脂組成物は、特定のエポキシ樹脂と、特定のフェノール樹脂と、架橋粒子と、ラジカル重合性の炭素炭素二重結合を有するオキシラン環含有化合物から誘導される構成単位およびスチレン系化合物から誘導される構成単位を含む共重合体と、硬化触媒とを含有することを特徴としている。また、本発明の硬化物はこのような熱硬化性樹脂組成物を熱硬化してなることを特徴としている。

【効果】 本発明によれば、電気絶縁性、熱衝撃性に優れるとともに、良好な耐熱性を有する硬化物が得られる熱硬化性樹脂組成物を得ることができる。

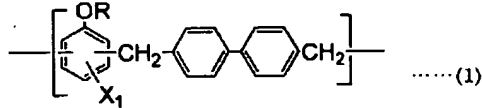
1

2

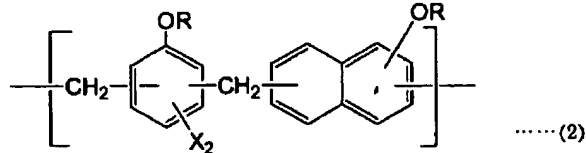
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)

【化1】

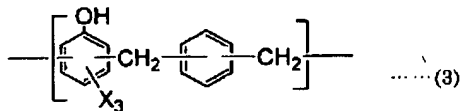


*



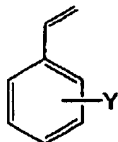
【式(2)中、Rはグリシジル基であり、X₁は水素原子またはアルキル基である。】で表される構成単位を有するエポキシ樹脂と、(B) 下記一般式(3)

【化3】



【式(3)中、X₃は水素原子またはアルキル基である。】で表される構成単位を有するフェノール樹脂と、(C) 架橋粒子と、(D) ラジカル重合性の炭素炭素二重結合を有するオキシラン環含有化合物から誘導される構成単位(I) および下記一般式(4)

【化4】



【式(4)中、Yは水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基である。】で表されるスチレン系化合物から誘導される構成単位(II)を含む共重合体と、

(E) 硬化触媒とを含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物を熱硬化してなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、熱硬化性樹脂組成物およびそれを熱硬化してなる硬化物に関する。より詳細には、電気絶縁性、熱衝撃性、耐熱性等の特性に優れた硬化物、およびそのような硬化物が得られる熱硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 電子機器、通信機などの精密機器に装備されている回路は、近年ますます高速化、高密度

* 【式(1)中、Rはグリシジル基であり、X₁は水素原子またはアルキル基である。】および/または下記一般式

(2)

【化2】

化および高信頼性が求められてきている。そのため、回路基板は多層化、高精度化、微細化が押し進められている。従来、このような回路基板は、ガラスクロスなどの補強基材に樹脂ワニスを含浸させ、次いで銅箔を張り付けた後、加熱硬化させて製造されている。これらの樹脂材料としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂が用いられている。

【0003】 しかしこれらの樹脂は一般に誘電率が高く電気特性が十分でなかったり、得られる硬化膜の靱性が不足し、クラックの発生などが生じやすいなどの問題点があった。このような欠点を解決するために様々な組成物が提案されているが、一方の特性を改良すると他方の特性が低下するなどの問題があった。このため、諸特性をバランス良く有する絶縁樹脂材料の出現が望まれていた。

【0004】 そこで、本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の構造を有するエポキシ樹脂と、特定の構造を有するフェノール樹脂と、架橋粒子と、オキシラン環含有化合物からなる構成単位とスチレン系構成単位を含む共重合体と、硬化剤とを含有する熱硬化性樹脂組成物を用いることにより、電気絶縁性、熱衝撃性、耐熱性等の特性に優れた硬化物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】

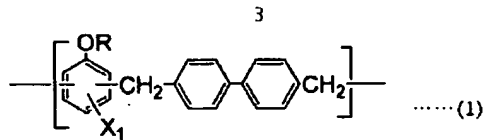
【発明の目的】 本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、電気絶縁性、熱衝撃性、耐熱性等に優れた硬化物を得ることができる熱硬化性樹脂組成物を提供することを目的としている。さらに、本発明はこのような熱硬化性樹脂組成物を熱硬化させた硬化物を提供することを目的とする。

【0006】

【発明の概要】 本発明にかかる熱硬化性樹脂組成物は、(A) 下記一般式(1)

【0007】

【化5】

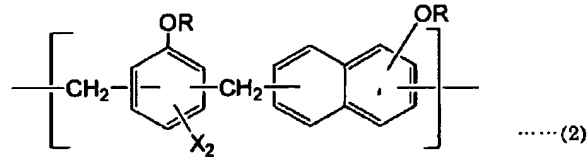


※は水素原子またはアルキル基である。]および/または
下記一般式(2)

[0009]

[化6]

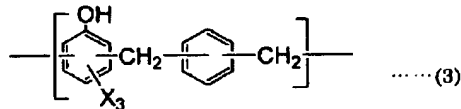
【0008】[式(1)中、Rはグリシジル基であり、X₁、*



【0010】[式(2)中、Rはグリシジル基であり、X₂は水素原子またはアルキル基である。]で表される構成単位を有するエポキシ樹脂と、(B)下記一般式(3)

[0011]

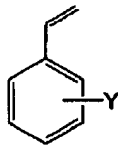
[化7]



【0012】[式(3)中、X₃は水素原子またはアルキル基である。]で表される構成単位を有するフェノール樹脂と、(C)架橋粒子と、(D)ラジカル重合性の炭素炭素二重結合を有するオキシラン環含有化合物から誘導される構成単位(I)および下記一般式(4)

[0013]

[化8]



.....(4)

【0014】[式(4)中、Yは水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基である。]で表されるスチレン系化合物から誘導される構成単位(II)を含む共重合体と、(E)硬化触媒とを含有することを特徴としている。本発明に係る硬化物は、前記熱硬化性樹脂組成物※

※を熱硬化してなることを特徴としている。

[0015]

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物、およびその硬化物について具体的に説明する。

【熱硬化性樹脂組成物】本発明における熱硬化性樹脂組成物は、特定のエポキシ樹脂(A)、特定のフェノール樹脂(B)、架橋粒子(C)、ラジカル重合性の炭素炭素二重結合を有するオキシラン環含有化合物から誘導される構成単位(I)およびスチレン系化合物から誘導される構成単位(II)からなる共重合体(D)、および硬化触媒(E)からなる。

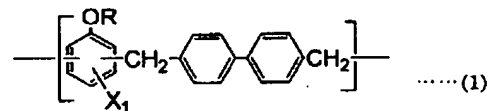
【0016】また、本発明の熱硬化性樹脂組成物は必要に応じ、前記エポキシ樹脂(A)以外のエポキシ化合物、前記フェノール樹脂(B)以外のフェノール化合物、有機溶剤、その他添加剤などを含有することもできる。

エポキシ樹脂(A)

本発明にかかるエポキシ樹脂(A)は、下記一般式(1)

30 [0017]

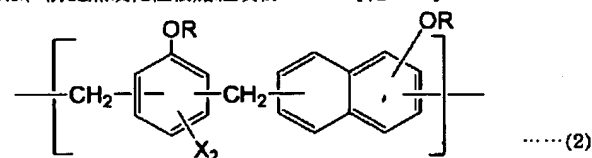
[化9]



【0018】および/または下記一般式(2)

[0019]

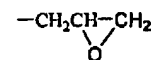
[化10]



【0020】で表される構成単位を有するエポキシ樹脂である。上記式(1)中、Rはグリシジル基であり、X₁は水素原子またはアルキル基である。なお、本発明においてグリシジル基とは、

[0021]

[化11]



【0022】で表されるグリシジル基およびβ-メチルグリシジル等のグリシジル基の誘導体を含み、これらを併せてグリシジル基という。ここで、アルキル基としては、たとえばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イ

ソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基などを挙げることができる。このうち特に、 X_1 としては、水素原子、メチル基が好ましい。

【0023】また、上記式(2)中、 R はグリシジル基であり、 X_2 は水素原子またはアルキル基である。アルキル基としては、たとえば前記 X_1 と同様の基を挙げることができる。このうち、 X_2 としては水素原子、メチル基が好ましい。上記式(1)および/または(2)で表される構成単位を有するエポキシ樹脂(A)としては、軟化点50℃～130℃であることが好ましく、さらに50℃～10

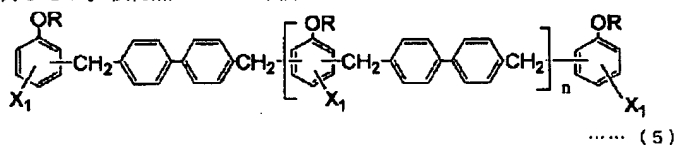
100℃であることが好ましい。軟化点が50℃未満で*

*あると、得られる硬化物のガラス転移温度(T_g)あるいは熱衝撃性が低下するため好ましくなく、130℃を超えると他成分との相溶性が低下したり、溶液の粘度が急激に増加し、取り扱いが困難になる場合があるため好ましくない。

【0024】このような上記式(1)および/または(2)で表される構成単位を有するエポキシ樹脂としては、たとえば、下記一般式(5)

【0025】

【化12】

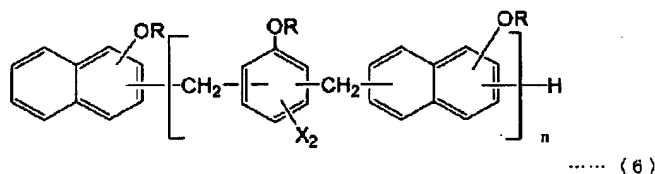


【0026】あるいは下記一般式(6)

【0027】

※【化13】

※



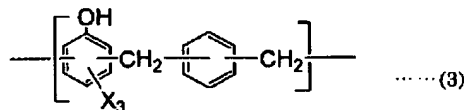
【0028】で表される化合物などが挙げられる。上記式(5)および(6)中、 R 、 X_1 、 X_2 は、式(1)、(2)中の R 、 X_1 、 X_2 と同じである。このような式(1)、(2)で表される構成単位を有するエポキシ樹脂は、1種単独で、または2種以上を混合して使用してもよい。

フェノール樹脂(B)

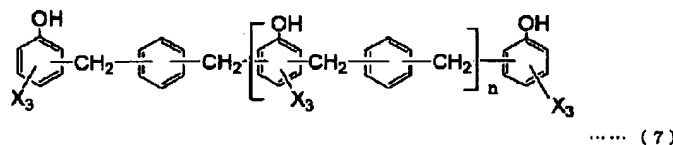
本発明に係るフェノール樹脂(B)は、下記一般式(3)で表される構成単位を有する。

【0029】

【化14】



★



【0033】で表される化合物が挙げられる。式(7)中 X_3 は、前記式(3)中の X_3 と同じである。本発明に係る熱硬化性樹脂組成物中の、前記フェノール樹脂(B)の配合量は前記エポキシ樹脂(A)100重量部に対して、10～200重量部、好ましくは30～15

★【0030】前記式(3)中、 X_3 としては、たとえば前記 X_1 と同様の基を挙げることができる。このような構成単位(3)を有するフェノール樹脂(B)としては、軟化点が70℃～130℃であることが好ましく、さらに70℃～100℃であることが好ましい。軟化点が70℃未満であると、 T_g が低下するため好ましくなく、130℃を超えると、他成分との相溶性が低下したり、溶液の粘度が急激に増加し、取り扱いが困難になる場合があるため好ましくない。

【0031】このような構成単位(3)を有するフェノール樹脂としては、たとえば、下記一般式(7)

【0032】

【化15】

0重量部であることが望ましい。配合量が10重量部未満では硬化不足により、得られる硬化物の耐熱性が低下したり、熱衝撃性が低下する場合があります。200重量部を越えると電気絶縁性が低下する場合があります。

架橋粒子(C)

本発明に係る架橋粒子(C)としては、ガラス転移温度(T_g)が0℃以下であれば特に限定されず、好ましくは、不飽和重合性を2個以上有する架橋性モノマー(以下「架橋性モノマー」という。)および架橋粒子(C)のT_gが0℃以下となるように選択される1種以上のその他のモノマー(以下「その他のモノマー」という。)を共重合したものが挙げられ、さらに好ましくは、その他のモノマーとして、重合性基以外の官能基、たとえば、カルボキシ基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、水酸基等の官能基を有するモノマーを含むモノマーを共重合したものが挙げられる。

【0034】前記架橋性モノマーとしては、たとえば、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどの重合性不飽和基を複数有する化合物が挙げられる。このうちジビニルベンゼンが好ましく用いられる。

【0035】その他モノマーとしては、たとえば、ブタジエン、イソブレン、ジメチルブタジエン、クロロブレン、1,3-ペンタジエン、(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -クロロメチルアクリロニトリル、 α -メトキシアクリロニトリル、 α -エトキシアクリロニトリル、クロトン酸ニトリル、ケイ皮酸ニトリル、イタコン酸ジニトリル、マレイン酸ジニトリル、フマル酸ジニトリルなどの不飽和ニトリル化合物類、(メタ)アクリルアミド、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、N,N'-エチレンビス(メタ)アクリルアミド、N,N'-ヘキサメチレンビス(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、クロトン酸アミド、ケイ皮酸アミド等の不飽和アミド類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -メトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノールなどの芳香族ビニル化合物、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、グリコールのジグリシジルエーテルなどと(メタ)アクリル酸、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートなどとの反応によって得られるエポキシ(メタ)アクリレートおよび、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとポリイソシアネートとの反応に

よって得られるウレタン(メタ)アクリレート類、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有不飽和化合物、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、コハク酸- β -(メタ)アクリロキシエチル、マレイン酸- β -(メタ)アクリロキシエチル、フタル酸- β -(メタ)アクリロキシエチル、ヘキサヒドロフタル酸- β -(メタ)アクリロキシエチルなどの不飽和酸化合物、ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、ジエチルアミノ(メタ)アクリレート等のアミノ基含有不飽和化合物、(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有不飽和化合物、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有不飽和化合物などを例示することができる。

【0036】これらのその他モノマーとしては、ブタジエン、イソブレン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、スチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノール、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類などが好ましく用いられる。

【0037】本発明における架橋粒子(C)を構成する架橋モノマーの比率としては、共重合に用いる全モノマーに占める架橋性モノマーの比率が、1~20重量%の範囲が好ましく、より好ましくは、2~10重量%の範囲である。さらに、架橋粒子(C)の製造方法について詳述する。架橋粒子(C)の製造方法は特に限定されず、たとえば、乳化重合法等を用いることができる。

【0038】乳化重合を用いる場合、界面活性剤を用いて水中に架橋性モノマーを含むモノマー類を乳化し、重合開始剤として過酸化物質触媒、レドックス系触媒などのラジカル重合開始剤を用い、必要に応じメルカプタン系化合物、ハロゲン化炭化水素などの分子量調節剤の存在下において、0~50℃で重合を行い、所定の重合転化率に達した後、N,N-ジエチルヒドロキシルアミンなどの反応停止剤を添加して重合反応を停止させ、次いで、重合系の未反応モノマーを水蒸気蒸留などで除去することによって架橋粒子を合成することができる。また、架橋性モノマーを用いずに、架橋粒子を製造する方法として、過酸化物質等の架橋剤をラテックスに添加し、ラテックス粒子を架橋させる方法や、重合転化率を上げることによって、ラテックス粒子中のゲル化を行う方法、さらには、カルボキシ基等の官能基を利用し、金属塩等の架橋剤を添加することによって粒子内で架橋させる方法を例示することができる。

【0039】さらに、乳化重合により得られた架橋粒子を含むラテックスを、塩析等の方法により凝固させ、水洗い、乾燥することで固体の架橋粒子(C)成分を得ることができる。架橋粒子の凝固方法としては、塩析によ

る方法以外に、界面活性剤としてノニオン系界面活性剤を用いた場合には、ノニオン系の界面活性剤の曇点以上に加熱し、架橋粒子成分を凝固することもできる。さらに、ノニオン系界面活性剤以外の界面活性剤を用いて重合した場合においても、重合後にノニオン系界面活性剤を添加し、曇点以上に加熱することにより、架橋粒子成分を凝固することもできる。

【0040】架橋粒子(C)成分を乳化重合で製造する場合に用いる界面活性剤は、特に限定されないが、たとえば、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩等のアニオン系界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド等のノニオン系界面活性剤および両性の界面活性剤、さらには、反応性乳化剤のいずれか、または複数の界面活性剤を混合して用いることができる。

【0041】本発明においては、架橋粒子(C)成分の粒子の大きさは、通常、30~500nm、好ましくは40~200nmのものが好ましく使用される。架橋粒子の粒径の制御方法は、特に限定されず、乳化重合により架橋粒子を合成する場合、使用する乳化剤の量により、乳化重合中のミセルの数を制御し、粒径をコントロールする方法が挙げられる。

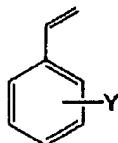
【0042】本発明に係る熱硬化性樹脂組成物中の、前記架橋粒子(C)の配合量は、前記エポキシ樹脂(A)100重量部に対して、1~50重量部、好ましくは5~30重量部であることが望ましい。配合量が1重量部未満では、得られる硬化膜の熱衝撃性が低下することがあり、50重量部を超えると耐熱性が低下したり、他成分との相溶性が低下することがある。

共重合体(D)

本発明における共重合体(D)は、ラジカル重合性の炭素炭素二重結合を有するオキシラン環含有化合物から誘導される構成単位(I)、および下記一般式(4)

【0043】

〔化16〕



……(4)

【0044】で表されるスチレン系化合物から誘導される構成単位(II)を含み、必要に応じて構成単位(I)および(II)と異なるラジカル重合性の炭素炭素二重結合含有化合物から誘導される構成単位(III)を含んでいてもよい。前記式(4)中、Yは水素原子、アルキル

基、アルコキシ基またはアリール基である。ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基などを挙げることができ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基などを挙げることができる。また、アリール基としてはフェニル基、トルイル基、ナフチル基などを挙げることができ、このうち、Yとしては、水素原子、メチル基、フェニル基が好ましい。

【0045】これらの共重合体(D)は、1種単独または2種以上を混合して使用することができる。本発明に係る熱硬化性樹脂組成物中の前記共重合体(D)の配合量は、前記エポキシ樹脂(A)100重量部に対して、1~100重量部、好ましくは5~50重量部であることが望ましい。配合量が1重量部未満では、得られる硬化膜の熱衝撃性が低下することがあり、100重量部を超えると耐熱性が低下する場合がある。

【0046】以下、この共重合体(D)を構成する各単位について説明する。

〔構成単位(I)〕

本発明に係る構成単位(I)を誘導しうる、ラジカル重合性の炭素炭素二重結合を有するオキシラン環含有化合物としては、たとえば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、β-メチルグリシジルメタクリレート、4-グリシジルオキシメチルスチレン、3-グリシジルオキシメチルスチレン、4-グリシジルオキシメチル-α-メチルスチレン、3-グリシジルオキシメチル-α-メチルスチレンなどが挙げられ、このうち、グリシジルメタクリレート、β-メチルグリシジルメタクリレート、4-グリシジルオキシメチルスチレンが好ましい。

〔構成単位(II)〕

本発明に係る構成単位(II)を誘導しうる、前記一般式(4)で表されるスチレン系化合物としては、たとえばスチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-フェニルスチレン、m-フェニルスチレン、p-メトキシスチレン、m-メトキシスチレンなどが挙げられ、スチレン、p-メチルスチレン、p-フェニルスチレンが特に好ましい。

〔その他の構成単位(III)〕

本発明における共重合体(D)は、必要に応じ、構成単位(I)および構成単位(II)と異なるラジカル重合性の炭素炭素二重結合含有化合物から誘導される構成単位(III)を含有していてもよい。このような構成単位(I、II)としては、構成単位(I)および(II)と異なる構成単位であれば特に限定されず、ラジカル重合性の二重結合を有する化合物から誘導されたものであればよい。このような構成単位(III)を誘導しうる化合物としては、具体的には、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニルなどのビニルエステル類、ブタジエン、イソプレンなどが挙げられる。

(共重合体(D)の構成割合等)

前記共重合体(D)は、構成単位(I)と構成単位(II)とが重量比で、 $(I)/(II) = 1/99 \sim 90/10$ の範囲で含有されていることが好ましく、 $5/95 \sim 50/50$ の範囲がより好ましい。構成単位(I)および(II)の比率がこの範囲を越えると、硬化物の熱衝撃性、耐熱性などの物性が低下する場合がある。

【0047】また、構成単位(III)が共重合体(D)に含まれる場合は、構成単位(III)の含有量は、目的とする特性が損なわれない範囲であれば特に制限されないが、好ましくは(構成単位(I)+構成単位(II))/構成単位(III)は重量比で $99/1 \sim 60/40$ の範囲であることが好ましい。共重合体(D)の分子量は特に限定されないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が、例えば200,000以下、好ましくは5,000~100,000程度であることが望ましい。Mwが5,000未満であると、硬化物の耐熱性が低下することがあり、200,000を越えると他成分との相溶性が困難になる場合がある。また、共重合体の分子量および分子量分布を任意の大きさに制御させたい場合には、低分子量成分を貧溶媒などを用いて分別操作をすることもできる。

【0048】このような共重合体(D)は、構成単位(I)、構成単位(II)および必要に応じて構成単位(III)を誘導するラジカル重合性の二重結合を有する化合物とを重合開始剤の存在下で重合させることにより製造できる。このようなラジカル重合としては、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法など方法を適宜選択できる。なかでも溶液重合法が好ましい。前記溶液重合に使用される溶媒としては、重合条件下で安定であり、かつ生成する重合体(D)が溶解する溶媒であれば特に制限されない。このような溶媒としては、n-ヘキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、γ-ブチロラクトンなどを挙げられる。これらの有機溶媒は単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0049】これらの溶媒類の使用量は、通常重合に用いる全モノマー100重量部に対して10~1,000重量部の範囲であり、単独であるいは2種以上を混合して使用してもよい。また、前記溶液重合に用いられる開始剤としては通常のラジカル重合開始剤が使用でき、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物、ベンゾイルペルオキシド、ラウ

ロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシビバレートなどの有機過酸化化合物および過酸化水素などが挙げられる。過酸化化合物を使用する場合には、還元剤を組み合わせたレドックス型の開始剤としてもよい。これらの開始剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することもできる。さらに、必要に応じて、例えばメルカプタン化合物、ハロゲン化炭化水素などの分子量調節剤を添加することもできる。

【0050】このような重合反応における重合条件は所望の分子量および分子量分布を得るために適宜選択できるが、例えば重合温度は、通常、0~200℃、好ましくは30~150℃であり、重合時間は通常、0.5~100時間、好ましくは1~20時間程度である。

硬化剤(E)

本発明において用いられる硬化剤(E)は、特に制限されないが、たとえば、アミン類、カルボン酸類、酸無水物、ジシアンジアミド、二塩基酸ジヒドラジド、イミダゾール類、有機ボロン、有機ホスフィン、グアニジン類およびこれらの塩などが挙げられ、これらは1種単独または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0051】本発明に係る熱硬化性樹脂組成物中の、このような硬化剤(E)の添加量は、前記エポキシ樹脂(A)100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲内である。また、必要に応じて硬化剤(E)とともに、硬化反応を促進する目的で硬化促進剤を併用することもできる。

その他添加剤

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じて前記エポキシ樹脂(A)と異なる1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(以下、「エポキシ化合物(a)」という。)、前記フェノール樹脂(B)と異なる1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール化合物(以下、「フェノール化合物(b)」という。)、有機溶剤(F)およびその他添加剤(G)などを含有することもでき、これらの添加剤は本発明の効果を損なわない範囲で使用することができる。以下、その他添加剤について説明する。

(エポキシ化合物(a)) エポキシ化合物(a)としては、前記エポキシ樹脂(A)と異なる化合物であれど、特に限定されないが、耐熱性が良好な点などからエポキシ樹脂であることが好ましく、具体的にはフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、テトラフェノール型エポキシ樹脂、フェノール-キシリレン型エポキシ樹脂、ナフトール-キシリレン型エポキシ樹脂、フェノール-ナフトール型エポキシ樹脂、フェノール-ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などが挙げられる。

フェノール化合物(b)

フェノール化合物(b)としては、前記フェノール樹脂

(B)と異なる化合物であれば特に限定されないが、具体的には、ポリヒドロキシスチレンおよびその共重合体、フェノール/ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂、クレゾール/ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂、フェノール-ナフトール/ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 3-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 4-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、4, 6-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]-1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル}フェニル]エタン、1, 1, 2, 2-テトラ(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどの低分子フェノール化合物などが挙げられる。

有機溶剤(F)

有機溶媒(F)は、熱硬化性樹脂組成物の取り扱い性を向上させたり、粘度や保存安定性を調節するために添加される。このような有機溶媒の種類は、特に制限されるものではないが、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジペンチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、ブチルカルビトール等のカルビトール類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸イソプロピル等の乳酸エステル類；酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチ

ル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；γ-ブチロラクソン等のラクトン類を挙げることができる。これらの有機溶媒は、1種単独あるいは二種以上を混合して使用することもできる。

10 その他添加剤(G)

本発明の熱硬化性樹脂組成物中には、その他添加剤(G)として、高分子添加剤、反応性希釈剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、無機充填剤、防カビ剤、調湿剤、難燃剤などを含有させることもできる。

[硬化物]本発明にかかる熱硬化性樹脂組成物は、前記式(1)および/または前記式(2)で表される構成単位を有するエポキシ樹脂(A)と、前記式(3)で表される構成単位を有するフェノール樹脂(B)と、架橋粒子(C)と、ラジカル重合性の炭素炭素二重結合を有するオキシラン環含有化合物から誘導される構成単位(I)および前記式(4)で表されるスチレン系化合物から誘導される構成単位(II)を含む共重合体(D)と、硬化剤(E)とを含んでおり、その硬化物は電気絶縁性、熱衝撃性、耐熱性に優れている。

【0052】したがって、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、特に、半導体素子の多層回路基板の層間絶縁膜あるいは平坦化膜、各種の電気機器や電子部品等の保護膜あるいは電気絶縁膜、コンデンサフィルムなどに極めて好適に用いることができる。また、半導体封止材料、アンダーフィル用材料あるいは液晶封止用材料などとしても好適に使用することができる。

【0053】本発明の熱硬化性樹脂組成物を、あらかじめ離型処理した適当な支持体に塗布して、熱硬化性薄膜を成形し、該薄膜を硬化前に支持体から剥離することによって、熱硬化性フィルムを得ることができ、得られた熱硬化性フィルムは、電気機器や電子部品等の耐熱性接着フィルムなどとして用いることができる。また、前記支持体から剥離された熱硬化性薄膜を硬化させるか、またはあらかじめ離型処理した適当な支持体に形成した熱硬化性薄膜を加熱、硬化させたのち、得られた硬化薄膜を基体から剥離することによって、硬化フィルムを得ることもできる。

【0054】さらに、本発明の熱硬化性樹脂組成物の溶液にガラスクロスなどを含浸させたのち、乾燥したブリブreg、あるいは無溶媒の該樹脂組成物をガラスクロスなどに含浸させたブリブregは、銅張り積層板などの積層材などとして用いることもできる。また、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、例えば、粉末、ペレット等の形態で、熱硬化性成形材料として用いることもできる。

【0055】本発明の熱硬化性樹脂組成物から熱硬化性フィルムあるいは硬化フィルムを形成させる際に使用される前記支持体は、特に限定されるものではなく、例えば、鉄、ニッケル、ステンレス、チタン、アルミニウム、銅、各種合金等の金属、窒化ケイ素、炭化ケイ素、サイアロン、窒化アルミニウム、窒化ほう素、炭化ほう素、酸化ジルコニウム、酸化チタン、アルミナ、シリカや、これらの混合物等のセラミック、Si、Ge、SiC、SiGe、GaAs等の半導体、ガラス、陶磁器等の窯業材料、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、全芳香族ポリエステル等の耐熱性樹脂等を挙げることができる。前記支持体には、所望により、予め離型処理を施しておくことができ、また、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等による薬品処理や、プラズマ処理、イオンブレーティング、スパッタリング、気相反応法、真空蒸着など適宜の前処理を施すこともできる。

【0056】本発明にかかる熱硬化性樹脂組成物を前記支持体に塗布する際には、公知の塗布方法が使用できる。塗布方法としては、たとえば、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、スピンコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、シルクスクリーン法、またはインクジェット法などの塗布方法を用いることができる。

【0057】また、塗布の厚さは、塗布手段、組成物溶液の固形分濃度や粘度を調節することにより、適宜制御することができる。熱硬化性樹脂組成物の硬化条件は特に制限されるものではないが、硬化物の用途に応じて、例えば50～200℃の温度で、10分～48時間程度加熱し、組成物を硬化させることができる。

【0058】また、硬化を十分に進行させたり、気泡の発生を防止するために二段階で加熱することもでき、例えば、第一段階では、50～100℃の温度で、10分～10時間程度加熱し、さらに80～200℃の温度で、30分～12時間程度加熱して硬化させることもできる。このような硬化条件であれば、加熱設備として一般的なオーブンや、赤外線炉などを使用することができる。

【0059】

【発明の効果】本発明における熱硬化性樹脂組成物は、該熱硬化性樹脂組成物を加熱硬化して得られる硬化物が、優れた電気絶縁性、耐熱性、熱衝撃性を有するような熱硬化性樹脂組成物である。したがって、たとえば多層回路基板の層間絶縁膜などに用いた場合、信頼性の高い回路基板を作製することができる。

【0060】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下の合成例、実施例、比較例における部は特に断らない限り重量部の意味で用いる。また、硬

化物の各特性については、下記の要領で実施した。

(1)電気絶縁性（体積抵抗率）

エポキシ樹脂（A）、フェノール樹脂（B）、架橋粒子（C）、共重合体（D）、硬化剤（E）および必要に応じて任意成分を加えた熱硬化性樹脂組成物をSUS基板に塗布し、対流式オーブンで80℃で30分加熱し、50μm厚の均一な樹脂塗膜を作製し、さらに150℃で4時間加熱して硬化膜を得た。この得られた硬化膜を恒温恒湿試験装置（タバイエスベック（株）社製）で、温度；85℃、湿度；85%の条件下で500時間の耐性試験を行った。試験前後での硬化膜の層間の体積抵抗率を測定し、耐性を確認した。

(2)耐熱性

熱硬化性樹脂組成物を80℃×30分、150℃×4時間加熱して50μm厚の硬化フィルムを作成した。この硬化フィルムを用いてDMA法により、厚み50μmの3mm×20mmの試験片を用いて、荷重3.0g、昇温速度5.0℃/minの条件で測定し、ガラス転移温度（Tg）を求め、耐熱性の指標とした。Tgが高いほど良好な耐熱性を有することを意味する。

(3)熱衝撃性

熱硬化性樹脂組成物を図1に示す基材に塗布し、対流式オーブンで80℃で30分加熱し、50μm厚の均一な樹脂塗膜を得た。その後、さらに150℃で4時間加熱して硬化膜を得た。この基板を冷熱衝撃試験器（タバイエスベック（株）社製 TSA-40L）で、-65℃/30分～125℃/30分を1サイクルとして耐性試験を行った。硬化膜にクラックなどの欠陥が発生したサイクル数を確認した。

【0061】

【合成例1】（共重合体D-1の合成）グリシジルメタクリレート 20g、スチレン 80g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN） 3gおよび2-ヘプタノン 150gを混合して均一溶液とした。この溶液を窒素で30分間脱気した後、反応温度70℃で3時間重合し、さらにAIBN 3gを添加して70℃で3時間、その後90℃で1時間重合反応を行い、共重合体（D-1）を得た。得られた共重合体（D-1）は、Mwが15,000であり、¹³C-NMR測定の結果、グリシジルメタクリレートとスチレンからなる構成単位の共重合体における重量比は25/75であった。

【0062】

【合成例2】（共重合体D-2の合成）グリシジルメタクリレート 20g、p-フェニルスチレン 80g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN） 3gおよび2-ヘプタノン 150gを混合して均一溶液とした。この溶液を窒素で30分間脱気した後、反応温度70℃で3時間重合し、さらにAIBN 3gを添加して70℃で3時間、その後90℃で1時間重合反応を行い、共重合体（D-2）を得た。得られた共重合体

(D-2)は、Mwが13,000であり、 ^{13}C -NMR測定の結果、グリシジルメタクリレートとp-フェニルスチレンからなる構成単位の共重合体における重量比は26/74であった。

【0063】

【合成例3】(共重合体D-3の合成) β -メチルグリシジルメタクリレート 30g、スチレン 70g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN) 3gおよび2-ヘプタノン 150gを混合して均一溶液とした。この溶液を窒素で30分間脱気した後、反応温度70℃で3時間重合し、さらにAIBN 3gを添加して70℃で3時間、その後90℃で1時間重合反応を行い、共重合体(D-3)を得た。得られた共重合体(D-3)は、Mwが16,000であり、 ^{13}C -NMR測定の結果、 β -メチルグリシジルメタクリレートとスチレンからなる構成単位の共重合体における重量比は35/65であった。

【0064】

【合成例4】(共重合体D-4の合成) 4-グリシジロキシメチルスチレン 30g、スチレン 70g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN) 3gおよび2-ヘプタノン 150gを混合して均一溶液とした。この溶液を窒素で30分間脱気した後、反応温度70℃で3時間重合し、さらにAIBN 3gを添加して70℃で6時間、その後90℃で1時間重合反応を行い、共重合体(D-4)を得た。得られた共重合体

*

表1

	エポキシ樹脂 重量部		フェノール樹脂 重量部		架橋粒子 重量部		共重合体 重量部		硬化剤 重量部		溶剤 重量部	
実施例1	A-1	100	B-1	60	C-1	10	D-1	20	E-1	5	F-1	100
2	A-1	100	B-1	60	C-1	10	D-3	20	E-1	5	F-1	100
3	A-2	100	B-1	60	C-1	10	D-4	20	E-1	5	F-1	100
4	A-2	100	B-2	70	C-1	10	D-1	25	E-1	5	F-1	100
5	A-1	100	B-1	70	C-1	10	D-2	15	E-1	5	F-1	100
	a-1	20										
6	A-1	100	B-1	60	C-1	10	D-1	25	E-1	5	F-1	100
	a-1		b-1	10								
比較例1	A-1	100	B-1	60	-		-		E-1	5	F-1	100
2	A-1	100	B-1	60	C-1	10	-		E-1	5	F-1	100
3	A-1	100	B-1	60	-		D-1	20	E-1	5	F-1	100
4	a-1	100	b-1	60	C-1	10	D-1	20	E-1	5	F-1	100

注) 表1に記載の化合物は、以下のとおりである。

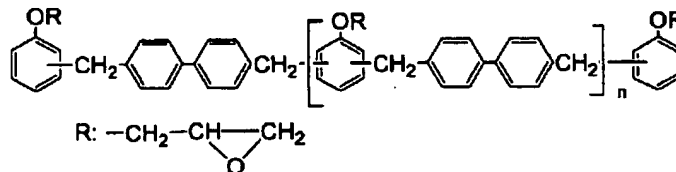
【0069】エポキシ樹脂

40×0P)、軟化点62℃、エポキシ当量285g/eq

A-1: フェノール-ビフェニレングリコール縮合型のエポキシ樹脂(日本化薬(株)製、商品名: NC-300 ※

【0070】

【化17】



【0071】A-2: フェノール-ナフトール/ホルムアルデヒド縮合型のエポキシ樹脂(日本化薬(株)製 商

品名: NC-7000L)、軟化点90℃、エポキシ当量220g/eq

50

* (D-4)は、Mwが11,000であり、 ^{13}C -NMR測定の結果、4-グリシジロキシメチルスチレンとスチレンからなる構成単位の共重合体における重量比は32/68であった。

【0065】

【実施例1】表1に示すとおり、エポキシ樹脂(A-1) 100重量部、フェノール樹脂(B-1) 60重量部、架橋ゴム(C-1) 10重量部、合成例1で得られた共重合体(D-1) 15重量部、および硬化剤として2-エチルイミダゾール(E-1) 5重量部を2-ヘプタノン(F-1)と略記する。) 100重量部に溶解した。この溶液を前記特性評価方法にしたがって、硬化物の電気絶縁性、耐熱性および熱衝撃性をそれぞれ測定した。得られた結果を表2に示す。

【0066】

【実施例2~6】実施例1と同様にして、表1に示した組成の熱硬化性樹脂組成物を調製し、これらの硬化物の特性を実施例1と同様に測定した。得られた結果を表2に示す。

【0067】

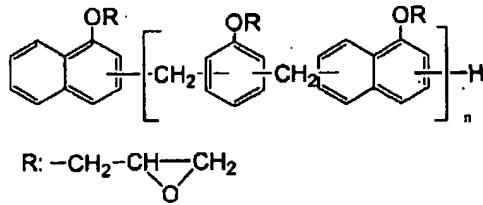
【比較例1~4】表1に示す各組成物を調製し、実施例1と同様に硬化膜の物性を測定した。結果を表2に示す。

【0068】

【表1】

【0072】

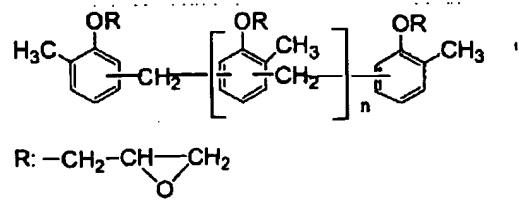
【化18】



【0073】a-1: o-クレゾール/ホルムアルデヒド 縮合ノボラック型のエポキシ樹脂 (日本化薬 (株) 製 商品名: EOCN-104S)、軟化点90℃、エポキシ当量220g/eq

【0074】

* 【化19】

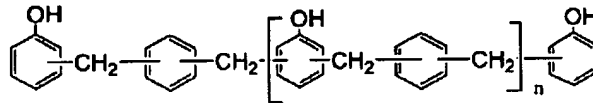


【0075】フェノール樹脂

B-1、B-2: フェノール-キシリレングリコール縮合樹脂 (三井化学 (株) 製商品名: XLC-LL)、軟化点95℃ (B-1)、軟化点75℃ (B-2)

【0076】

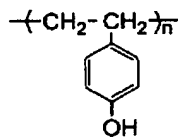
* 【化20】



【0077】b-1: ポリ(4-ヒドロキシスチレン) (丸善石油化学 (株) 商品名: マルカリンカー-S-2 P)

【0078】

【化21】



* 【0079】架橋粒子

C-1: ブタジエン/アクリロニトリル/メタクリル酸/ジビニルベンゼン=75/20/2/3 (重量比)、 $T_g=-44^\circ\text{C}$ (DSC測定)、粒子径 (一次粒子径) 70nm

硬化剤

E-1: 2-エチルイミダゾール

【0080】

【表2】

※
表2

	特 性			
	体積抵抗率 (Ω/cm)		ガラス転移温度 ($^\circ\text{C}$)	熱衝撃性 (サイクル)
	処理前	処理後		
実施例1	1.1×10^{15}	6.7×10^{14}	180	>1000
2	9.6×10^{14}	7.5×10^{14}	177	900
3	3.2×10^{15}	1.0×10^{15}	183	900
4	7.8×10^{14}	3.1×10^{14}	181	>1000
5	8.5×10^{14}	1.1×10^{14}	175	>1000
6	6.6×10^{14}	9.5×10^{13}	188	800
比較例1	6.1×10^{14}	6.3×10^{12}	180	<50
2	1.5×10^{15}	4.6×10^{13}	178	200
3	9.5×10^{14}	8.1×10^{12}	178	100
4	7.3×10^{13}	8.7×10^{12}	165	600

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、基材断面の模式図である。

【図2】図2は、基材表面の模式図である。

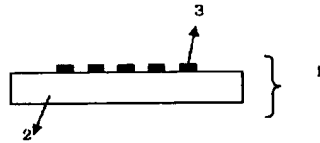
【符号の説明】

1 … 基材

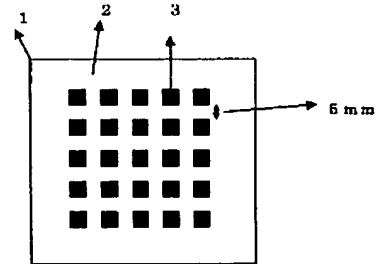
2 … 基板

3 … 銅箔

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 L 101/00

識別記号

F I
C 0 8 L 101/00

テーマコード (参考)

(72)発明者 鈴木 雅 子
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 岩 永 伸一郎
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

F ターム (参考) 4J002 AC034 BC014 BG044 BG054
BG074 BG104 BGL34 BL014
CD04W CD06W CD17Y CE00X
ER016 ER026 ET006 EU116
EW006 EY016 FA084 FD014
FD156
4J036 AA01 AA02 AA05 AE05 AF01
AF05 AF06 AF07 AF08 AK01
AK04 AK11 DA02 DC02 DC15
DC19 DC31 DC35 DC40 DC41
FB01 FB03 FB08 GA06 JA07
JA08